

PRODUCTION OF MICROCAPSULE CONTAINING DIAZONIUM SALT COMPOUND, AND FIXING-TYPE THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL USING IT

Patent Number: JP7088356
Publication date: 1995-04-04
Inventor(s): ICHIKAWA KIMIO; others: 01
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7088356
Application Number: JP19930233536 19930920
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J13/16; B41M5/26; B41M5/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a microcapsule containing a diazonium salt compd. having higher thermal sensitivity and a shelf life by incorporating a diazonium salt compd. in the microcapsule and specifying a bi-functional isocyanate compd.

CONSTITUTION: The microcapsule wall is formed by the reaction of a polyfunctional isocyanate compd. having three or more isocyanate groups in one molecule and a bifunctional isocyanate compd. having two isocyanate groups in one molecule. In this process, a diazonium salt compd. expressed by formula I is included in the microcapsule. In formula I, Ar is an arylene group, X is a single bond or bivalent connecting group, R is an alkylene group, aralkylene group or arylene group, and m is an integer 0-20. By this method, the color developing property and the shelf life are improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-88356

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/16				
B 4 1 M 5/26				
5/28				
		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	D
		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	S
		審査請求 未請求 請求項の数 3	O L (全 11 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-233536

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 市川 紀美雄

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 野崎 千代志

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの製造方法及びこれを用いた定着型感熱記録材料

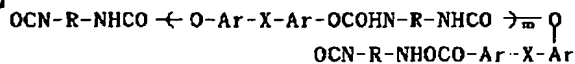
(57) 【要約】

【目的】 熱応答性に優れたジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの製造方法及びこれを用いた定着型感熱記録材料を提供すること。

【構成】 1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物と1分子内に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネート化合物を反応させてマイクロカプセル壁を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、該マイクロカプセル中にジアゾニウム塩化合物を含みかつ該2官能イソシアネート化合物が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法及びこれを用いたことを特徴とする定着型感熱記録材料。一般式

(I)

【化1】

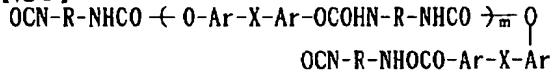


上式中、A r はアリーレン基を、X は単結合または二価の連結基を、R はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基を、m は0～20の整数を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子内に 3 個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物と 1 分子内に 2 個のイソシアネート基を有する 2 官能イソシアネート化合物を反応させてマイクロカプセル壁を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、該マイクロカプセル中にジアゾニウム塩化合物を含みかつ該 2 官能イソシアネート化合物が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。一般式 (I)

【化 1】



上式中、Ar はアリーレン基を、X は単結合または二価の連結基を、R はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基を、m は 0 ~ 20 の整数を表す。

【請求項 2】 1 分子内に 3 個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物と、一般式 (I) で表される 1 分子内に 2 個のイソシアネート基を有する 2 官能イソシアネート化合物との混合比率が、重量比で 8/2 ~ 5/5 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の製造方法を用いたマイクロカプセルを使用したことを特徴とする定着型感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱応答性に優れたジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの製造方法及びこれを用いた定着型感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジアゾニウム塩化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（一般にカプラーと呼ばれる）と反応し染料を形成する。また同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失う記録材料として多く利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎写真編」コロナ社（1982）P89~P117, P182~P200）。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾ化合物とカプラーを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させる光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら画像電子学会誌 第 11 巻 第 4 号（1982）P290-296 など）。しかしジアゾニウム塩化合物を用いた記録材料はその化学的活性が高いがゆえに、暗所であってもジアゾニウム塩化合物が徐々に熱分解し、そのシェルフライフが短い欠点があった。それに対する解決の手段としてジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルで包含

し、水・塩基といった熱分解を促進させるものから隔離する方法が提案されている（宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第 26 巻 第 2（1987）P115~125）。

【0003】 ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に包含させるには、一般に有機溶媒中にジアゾニウム塩を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子の水溶液中（水相）に加えて乳化分散させる。このとき、壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを有機溶媒相側か水相側の何れかに添加しておくことにより有機溶媒相と水相の界面に高分子壁を形成させマイクロカプセルとする。これらの方法は成書（近藤朝士 マイクロカプセル 日刊工業新聞社（1970）、近藤 保ら マイクロカプセル 三共出版（1977）など）に詳しい。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、尿素樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが使用可能である。また、尿素樹脂やウレタン樹脂は、そのガラス転移温度が室温ないし百数十℃にあるためカプセル壁が熱応答性を示すため感熱記録材料を設計するのに好ましい。

【0004】 先に述べたようにジアゾニウム塩含有マイクロカプセルは、加熱時にジアゾニウム化合物とカプラーなどの化合物がカプセル壁を透過することによって色素形成反応が生じることから、充分な発色感度とシェルフライフを得るため、マイクロカプセル壁の改質が望まれていた。

【0005】 マイクロカプセルの具体的な製法例として尿素樹脂あるいはウレタン樹脂壁を有するマイクロカプセルの場合、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するかまたは乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を重合させてカプセル壁を形成させる方法が一般的である。多価イソシアネートとしては、芳香族多価イソシアネート及び脂肪族多価イソシアネートを用いることができ、いずれも 3 官能以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0006】 さらに、ジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの一般的な製造方法としては、多価ヒドロキシ化合物を芯となる有機溶媒中あるいは分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることができるが、このような方法はマイクロカプセル壁の架橋密度の低下を必然的に伴い、従って、これを用いた定着型感熱記録紙ではシェルフライフの悪化を招く。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ジアゾニウム塩化合物を安定に記録材料中に保持する手段であるマイクロカプセル化方法をさらに発展させ、より熱

感度が高くかつシェルフライフを付与できるジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセルの製造方法及びこれを用いた定着型感熱記録材料を提供することにある。

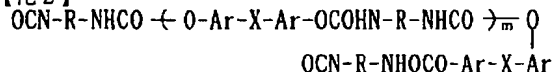
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物と1分子内に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネート化合物を反応させてマイクロカプセル壁を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、該マイクロカプセル中にジアゾニウム塩化合物を含みかつ該2官能イソシアネート化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法

一般式(I)

【0009】

【化2】



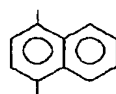
(1)



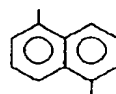
(2)



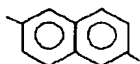
(3)



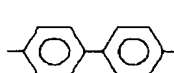
(4)



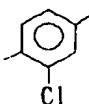
(5)



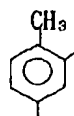
(6)



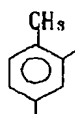
(7)



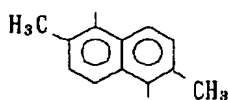
(8)



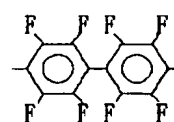
(9)



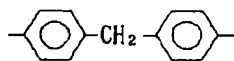
(10)



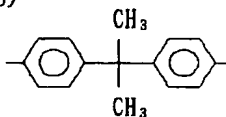
(11)



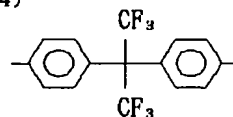
(12)



(13)



(14)



【0014】一般式(I)において、Xで表される2価の基の具体的な例としては-O-、-SO₂-、-SO-、-S-、-CO-、-COO-、-CONH-、-SO₂NH-、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアラルキレン基、置換または無置換のアルキリデン基、置換または無置換のシクロアルキリデン基、置換または無置換のオキシアルキレン基、置換または無置換オキシアリレン基、置換または無置換のオキシアラルキレン基、-COY-Z-YOC-基(Yは-

【0010】上式中、Arはアリーレン基を、Xは単結合または二価の連結基を、Rはアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基を、mは0~20までの整数を表す。

【0011】さらに、1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物と、一般式(I)で表される1分子内に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネート化合物との混合比率が、重量比で8/2~5/5の範囲内であることを特徴とするジアゾニウム塩化合物を含むマイクロカプセルの製造方法により達成された。

【0012】一般式(I)において、Arで表されるアリーレン基は置換基を有していてもよく、具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

【0013】

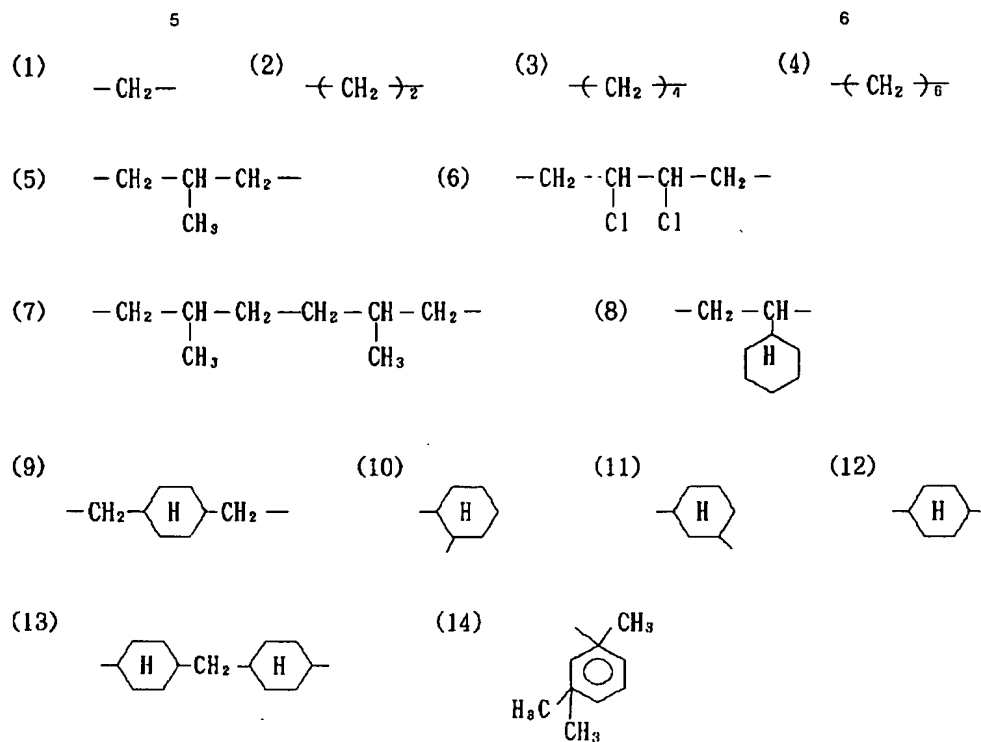
【化3】

O-、-NH-を表し、Zは置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基置換または無置換のアラルキレン基を表す。)を挙げることができる。

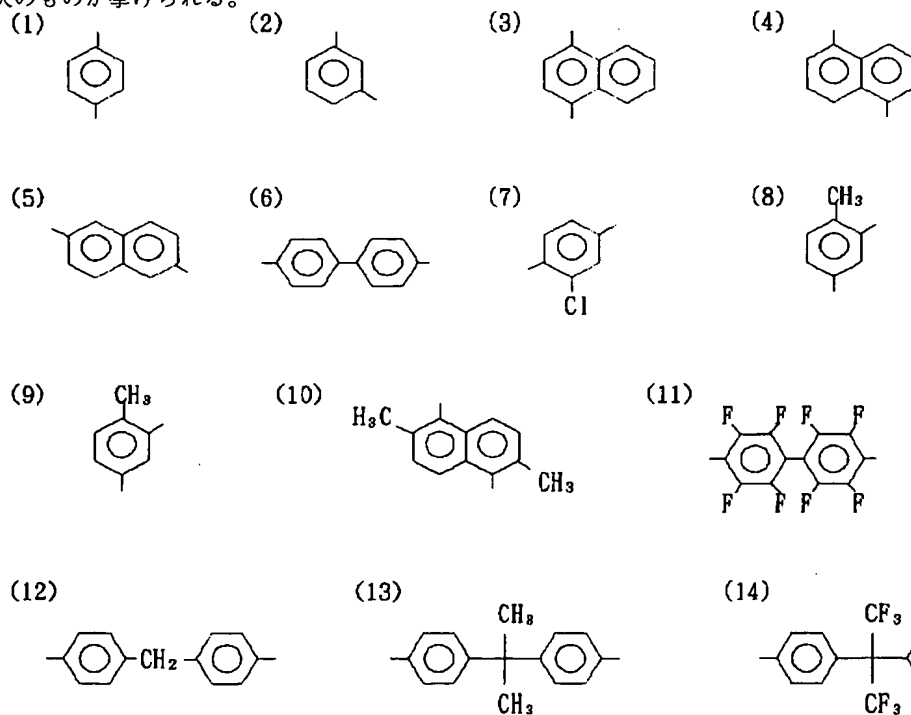
【0015】一般式(I)において、Rで表されるアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、具体的な例としては次のものが挙げられる。

【0016】

【化4】



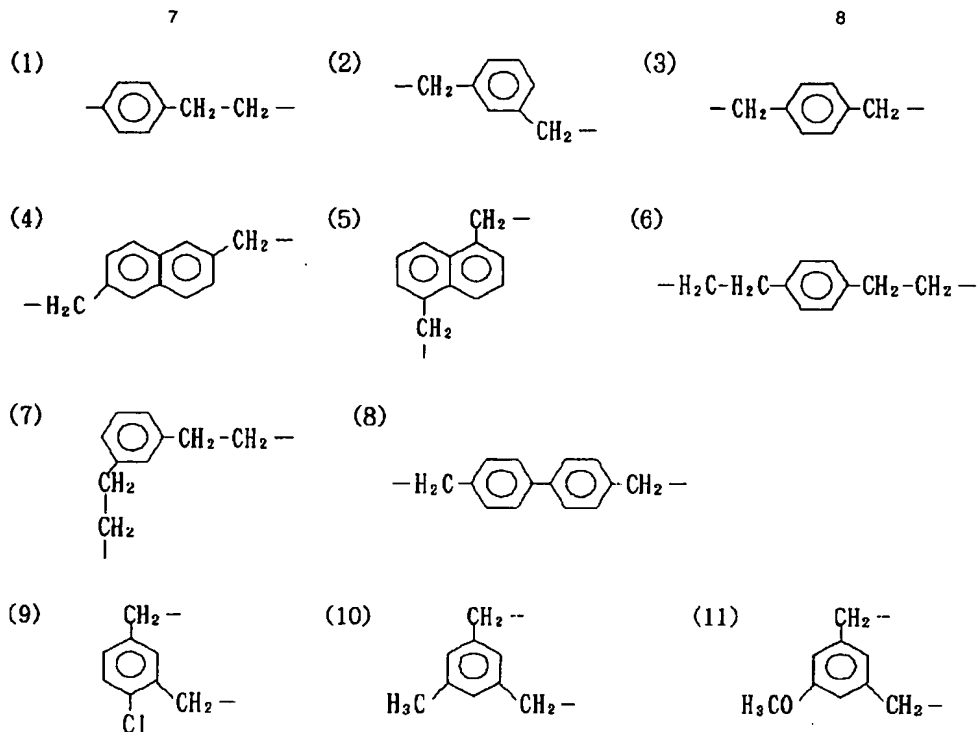
【0017】一般式 (I) において、R で表されるアリーレン基はさらに置換基を有していてもよく、具体的な例としては次のものが挙げられる。



【0019】一般式 (I) において、R で表されるアリル基はさらに置換基を有していてもよく、具体的な例としては次のものが挙げられる。

【0018】
【化5】

【0020】
【化6】



【0021】一般式(I)において、Arで表される基は、置換または無置換のベンゼン環が好ましく、Xで表される基は、-O-、-SO₂-、-SO-、-S-、-CO-、-COO-、炭素原子1~18のアルキレン基、炭素原子数2~18のアルキリデン基、炭素原子数5~12のシクロアルキリデン基、炭素原子数6~20のアリーレン基、炭素原子数7~18のアラルキレン基または-COO(CH₂)_nOO- (nは1から12の整数)が好ましい。

【0022】Rで表される基は、炭素原子数8~18のアラルキレン基が好ましい。

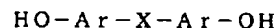
【0023】一般式(I)において、繰り返し単位数(m)は、好ましくは0~8であり、さらに好ましくは0~4である。

【0024】本発明の一般式(I)で表される1分子内に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネート化合物の合成は、ビスフェノール化合物の水酸基がイソシアネート化合物のイソシアネート基へ付加することによるウレタン結合形成反応で、一般的なウレタン化合物の合成法が適用できる。末端基がイソシアネート基となる様にイソシアネート化合物をビスフェノール化合物に対して過剰モル量反応させればよく、そのイソシアネート化合物の量はビスフェノール化合物に対して2倍~8倍が好ましく、特に好ましくは2倍~4倍である。

【0025】特に本発明で用いる一般式(I)で表される2官能イソシアネート化合物は、下記一般式(II)および(III)で表される化合物の付加反応によって、得られる。一般式(II)

【0026】

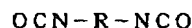
【化7】



【0027】上式中、Arは、置換または無置換のアリーレン基を、Xは単結合または2価の連結基を表す。一般式(III)

【0028】

【化8】



【0029】上式中、Rは置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアラルキレン基、置換または無置換のアリーレン基を表す。

【0030】次に、本発明に係わるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4-ヒドロキシフェニキシー-3'-フェノール、4-ヒドロキシ-3-メチルフェニルカルボニル-4'-フェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシナフチル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、N-(3'-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシ安息香酸アミド、N-(2'-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホンアミド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシリレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシリレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ブ

ロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-m-キシリレン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェノキシ)-5-メチルフェニレン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルカルボキシル)ペンタン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルアミノ)ヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)スルホン、等が挙げられる。

【0031】次に、本発明に係わるイソシアネート化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-ジフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

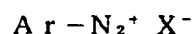
【0032】マイクロカプセルの原料として用いる1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物の具体例としては、キシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、

イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料としこれらの3量体(ビュレットあるいはイソシヌレット)の他トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。これらの素材については成書(岩田敬治 編 ポリウレタン樹脂ハンドブック 日刊工業新聞社(1987)等)に詳しい。

【0033】本発明に用いられるジアゾニウム塩化合物は、従来から知られているものが使用できる。ジアゾニウム塩化合物とは下記一般式

【0034】

【化9】



【0035】(式中Arは芳香族部分を表し、X⁻は酸アニオンを表す)で表される化合物であり、フェノール化合物あるいは活性メチレンを有する化合物と反応してアゾ染料を形成し、さらに光(一般的には紫外線)照射により分解し、脱窒素して活性を失うものである。

【0036】一般に、ジアゾニウム塩化合物は、その最大吸収波長が長いものほど熱的には不安定な傾向にあり、このことから本発明の効果は、その最大吸収波長が長いものほど顕著な傾向にある。具体的には、その最大吸収波長が380nmを越えるようなジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化する場合に効果的である。

【0037】ジアゾニウム塩の具体例としては、2, 5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-クロロベンゼンチオジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-N, N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウムの塩があげられる。マイクロカプセル化をおこなうためにはこれらのジアゾニウム塩化合物が油性であることが好ましく、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1, 5-ナフタレンスルホネート塩がより有用である。

【0038】これらのジアゾニウム塩化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するための有機溶媒としては、沸点40~300℃の有機溶媒が好ましく、具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトン、アルキルナフタレン、ジフェニルエタンアルキル付加物、塩素化パラフィン、ト

リクレジルフوسفエート、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。またこれらを2種以上混合して用いてもよい。低沸点（沸点約100℃以下のもの）の溶媒のみをカプセル芯に用いた場合には、溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物のみが存在するいわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0039】さらに、ポリオールを芯となる有機溶媒中あるいは分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることができる。具体的にはプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらの素材も先の「ポリウレタン樹脂ハンドブック」に詳しい。

【0040】マイクロカプセルの油相を水相中に分散するための水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどがあげられる。これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは予め反応性をなくしておくことが必要である。

【0041】本発明において界面活性剤は、油相あるいは水相の何れに添加しても良いが、有機溶媒に対する溶解度が低いために水相に添加する方が容易である。添加量は油相の重量に対し0.1%~5%、特に0.5%~2%が好ましい。

【0042】マイクロカプセル化する前の乳化は水相をモホジナイザー等の高シア攪拌装置で攪拌させおき、そのなかに油相を投入して行う。乳化後、イソシアネート化合物の重合反応触媒を添加するか、乳化物の温度を上昇させてカプセル壁形成反応を促進させる。

【0043】本発明のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルの定着型感熱記録材料への応用例として、定着型感熱記録紙の作製方法について以下に述べる。

【0044】ジアゾニウム塩化合物は、すでに述べた方法によりカプセル化を行う。ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成するカプラーは、乳化分散あるいは固体分散して微粒化する。カプラーの具体例としてはレゾルシン、フルルグリン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒ-

ドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシブチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3, 5-ジオン、N-フェニル-N-ドデシルバルビツール酸、N-フェニル-N-(3-ステアリルオキシ)ブチルバルビツール酸等があげられる。これらのカプラーは2種以上併用し目的の発色色相を得ることもできる。

【0045】さらに、色素形成反応を促進させるために、塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基物質としては無機あるいは有機の塩基化合物のほか、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものには、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールなどがある。これらは、2種以上併用することもできる。

【0046】カプラーおよび塩基物質を乳化するには、有機溶媒中にこれらの化合物を溶解、水溶性高分子水溶液をホモジナイザー等で攪拌中に添加する。微粒化する

促進するにあたり界面活性剤を使用することが好ましい。これらの素材は、先のカプセル作製のときに使用した有機溶媒、水溶性高分子、界面活性剤が使用可能である。また、ここで使用する界面活性剤は従来から知られているものでよい。

【0047】カプラーおよび塩基性物質を固体分散するには、これらの粉末を水溶性高分子水溶液中に投入しボールミル等の分散手段を用いて微粒子化する。

【0048】これらの、各々の調製液は適当な割合で混合され支持体上に塗布される。一般には、ジアゾニウム塩化合物 1 モルに対して、カプラー 1～10 モル、好ましくは 2～6 モルが適当である。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるがジアゾニウム塩化合物の 0.5～5 倍モルが一般的である。

【0049】これらの感熱性塗布液を塗布する支持体としては、紙、紙上にクレー等を塗布した塗工紙、ポリエチレン、ポリエステル等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックベースなど公知のものが使用される。

【0050】必要に応じ、感熱記録層上にさらに保護層を塗布し、定着型感熱記録紙が完成する。

【0051】完成した定着型感熱記録紙の記録面にサーマルヘッド等で加熱することによりポリ尿素あるいはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル壁の物質透過性が増加して発色する。発色後はジアゾニウム塩化合物の吸収波長の光を照射することによりジアゾニウム塩化合物が分解、カプラーとの反応性を失うため画像の定着が行われる。

【0052】以下に実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は全て重量部を示す。

【0053】

【実施例】

〔実施例 1〕 2 官能イソシアネート化合物の合成及びジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル液の調製

(1) 2 官能イソシアネート化合物の合成

m-キシリレンジイソシアネート (m-XDI) を 15.04 g (0.08 モル) とウレタン合成触媒である n-Bu₂Sn (AcO)₂ を 0.16 g をテトラヒドロフラン 35.2 g に溶解、50℃に加熱後、この溶液に 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (BPA) 9.12 g (0.04 モル) のテトラヒドロフラン 21.5 g 溶液を 15 分かけて滴下し、5 時間の加熱 (50～55℃)、攪拌後、m-XDI と BPA の付加体である 2 官能イソシアネート化合物の 30 wt % テトラヒドロフラン溶液 (以下、2 官能イソシアネート化合物 (1) と呼ぶ) を得た。この付加体をメタノールでイソシアネート末端メチルウレタン化処理したものを GPC 測定 (装置: 島津製作所製 GPC、カラム: 昭

和電工製 Shodex GPC KF-804、溶離液: THF、検出器: RI) を行ったところ、数平均分子量は 2100 と 980 のものが 1:3 の重量比で得られた (ポリスチレン換算値)。また別に ¹H-NMR の結果から一般式 (1) 式中の繰返し単位数 (m) は、0 と 3 のものを含んだ混合物であることがわかった。

【0054】 (2) ジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル液の調製

ジアゾニウム塩化合物として 4-クロロフェニルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート 4 部を酢酸エチル 20 部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるイソプロピルジフェニルエタン 20 部を添加し、加熱しながら均一に溶解し、ジアゾニウム塩溶液を得た。溶解後室温まで冷却し、多官能イソシアネート化合物としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト体 (75%酢酸エチル溶液) 4.2 部と 2 官能イソシアネート化合物 (1) 4.5 部をこのジアゾニウム塩溶液に添加し均一に攪拌しカプセル芯となる油相を調製した。別途、フタル化ゼラチン 6 重量%水溶液 50 部を用意し、乳化用界面活性剤としてブチルベンゼンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (平均重合度 5) 0.4 部を添加、均一に溶解した。この水相中に、先の油相を添加、ホモジナイザー (日本精機製 AM 型) にて乳化分散し平均粒子径 1 μm の乳化物を得た。得られた乳化液に温水 60 部を加えた後、ゆっくり攪拌しながら 40℃に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせた。反応の進行とともに脱炭酸による気泡の発生が確認された。

【0055】〔実施例 2〕 実施例 1 において、多官能イソシアネート化合物としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト体 (75%酢酸エチル溶液) 4.8 部と 2 官能イソシアネート化合物 (1) 3 部をジアゾニウム塩溶液に添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

【0056】〔実施例 3〕 実施例 1 において、多官能イソシアネート化合物としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト体 (75%酢酸エチル溶液) 3 部と 2 官能イソシアネート化合物 (1) 7.5 部をジアゾニウム塩溶液に添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

【0057】〔実施例 4〕 実施例 1 における 2 官能イソシアネート化合物の合成において、m-キシリレンジイソシアネートを 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンに対して 4 倍モル添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

【0058】〔実施例 5〕 実施例 1 における 2 官能イソシアネート化合物の合成において、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンのかわりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンを添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

【0059】〔実施例6〕実施例1における2官能イソシアネート化合物の合成において、2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのかわりにビス（4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル）スルフォンを添加した以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0060】〔比較例1〕実施例1においてマイクロカプセル壁形成材として多官能イソシアネート化合物であるキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト体（75%酢酸エチル溶液）6部のみをジアゾニウム塩溶液に添加した以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0061】〔比較例2〕実施例1において多官能イソシアネート化合物としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト体（75%酢酸エチル溶液）4、2部と2官能イソシアネート化合物の原料である2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンを0.74部、m-キシリレンジイソシアネートを0.61部、ジアゾニウム塩溶液に添加した以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0062】〔比較例3〕実施例1において、多官能イソシアネート化合物としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト体（75%酢酸エチル溶液）2、4部と2官能イソシアネート化合物（1）9部をジアゾニウム塩溶液に添加した以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0063】（3）カプラー乳化液の調製
カプラーとして4-クロロ-2，5-ジブトキシビバロイルアセトアニリド2部、塩基性化合物として1，2，3-トリフェニルグアニジン2部、高沸点有機溶媒としてトリクレジルフォスフェート0.3部、マレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に均一に溶解し、これを6%ゼラチン水溶液50gと2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液2gを混合した水溶液中に添加し、ホモジナイザーで10分間乳化した。その後、

表1

	発色部濃度	地肌部濃度	強制試験後の地肌部濃度
実施例-1	0.95	0.10	0.15
実施例-2	0.90	0.10	0.15
実施例-3	0.96	0.10	0.18
実施例-4	0.98	0.10	0.15
実施例-5	0.96	0.11	0.15
実施例-6	1.0	0.14	0.20
比較例-1	0.75	0.10	0.16
比較例-2	1.0	0.40	0.70
比較例-3	0.95	0.10	0.30

【0068】以上の結果より、発色性が向上しかつシェ

約40℃で3時間攪拌し、酢酸エチルを蒸散させた。

【0064】（4）保護層液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール（KLE-318；クラレ株式会社製の商品名）の6重量%水溶液100gとエポキシ変性ポリアミド（FLE-71；東邦化学株式会社製の商品名）の30重量%分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40重量%分散液（ハイドリンZ；中京油脂株式会社製の商品名）15gを添加して保護層液を得た。

【0065】（5）感熱記録材料の作製

（3）で調製したカプラー乳化物と先に述べた各実施例および比較例で作製したマイクロカプセル液をジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が3／5となるように混合し、ポリエチレンテレフタレート支持体上に、ジアゾニウム塩化合物の塗布量が0.2g/m²となるように塗布、乾燥した。更にこの上に、（4）で調製した保護層液を乾燥塗布量が1.0g/m²になるように塗布、乾燥し、定着型感熱記録材料（A）を得た。

【0066】

（6）発色性及びシェルフライフの評価方法

サーマルヘッドKST型（京セラ株式会社製の商品名）を用いて、単位面積当たりの記録エネルギーが34mJ/mm²となるように印加電圧およびパルス幅を調整して、得られた記録材料に画像を記録した。画像部分はイエローに発色した。次いで、発光中心波長420nmの紫外線ランプ下に10秒間曝してイエロー感熱記録層を光定着した。印字部の光学濃度はマクベス濃度計RD-918型にブルーフィルターを装着して行った。シェルフライフの評価は、得られた定着型感熱記録材料を40℃で相対湿度90%に保った恒温恒湿槽中に24時間放置したあとで、未印字部分を上記の方法で光定着し、未印字部分の光学濃度を測定した。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

ルフライフも向上することが分かる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年5月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】次に、本発明に係わるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4-ヒドロキシフェニル-3'-フェノール、4-ヒドロキシ-3-メチルフェニルカルボニル-4'-フェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシナフチル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、N-(3'-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシ安息香酸アミド、N-(2'-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホンアミド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシリレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシリレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-m-キシリレン、1, 3-ビス(4-ヒ

ドロキシ-3-メチルフェノキシ)-5-メチルフェニレン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルカルボキシル)ペンタン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルアミノ)ヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)スルホン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α , α' -テトラメチル-p-キシレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-酪酸メチル、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-N-フェニル酪酸アミド、1-(4-ヒドロキシフェニル)-6-ヒドロキシ-1, 3, 3-トリメチルインダン、1, 8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-メンタンなどが挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】〔実施例6〕実施例1における2官能イソシアネート化合物の合成において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのかわりにビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)スルホンを添加した以外は実施例1と同様の操作を行った。

〔実施例7〕実施例1における2官能イソシアネート化合物の合成において、m-キシリレンジイソシアネートを16.54g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。

〔実施例8〕実施例1における2官能イソシアネート化合物の合成において、m-キシリレンジイソシアネートを18.05g用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】

【表1】

表 1

	発色部濃度	地肌部濃度	強制試験後の地肌部濃度
実施例-1	0.95	0.10	0.15
実施例-2	0.90	0.10	0.15
実施例-3	0.96	0.10	0.18
実施例-4	0.90	0.10	0.15
実施例-5	0.96	0.11	0.15
実施例-6	1.0	0.14	0.20
実施例-7	0.95	0.10	0.15
実施例-8	0.95	0.10	0.15
比較例-1	0.75	0.10	0.16
比較例-2	1.0	0.40	0.70
比較例-3	0.95	0.10	0.30

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 4 1 M 5/18

1 1 2